

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 070 789**  
**A2**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 82420098.4

(51) Int. Cl.: **C 10 B 53/00, C 10 J 3/08**

(22) Date de dépôt: 13.07.82

(30) Priorité: 20.07.81 FR 8114222

(71) Demandeur: CIRTIA Centre International de Recherches et de Technologies Appliquées, Domaine de Clairval Boîte postale 75, F-74160 Collonges-sous-Salève (FR)

(43) Date de publication de la demande: 26.01.83  
Bulletin 83/4

(72) Inventeur: Bienvenu, Gérard, Sevraz, F-74250 Viuz-En-Sallaz (FR)  
Inventeur: Regnault, Alain, Villard Tacon Omax, F-01210 Fernay-Voltaire (FR)  
Inventeur: Tournier, Hervé, Le Riondet, F-74520 Vailley (FR)  
Inventeur: Dubuc, Dominique, Route Nationale, F-74380 Bonne-Sur-Menoge (FR)

(64) Etats contractants désignés: AT BE CH DE FR GB IT LI  
LU NL SE

(74) Mandataire: Molnes, Michel, Cabinet Michel MOINAS 13, Chemin du Levant, F-01210 Fernay-Voltaire (FR)

(64) Procédé de destruction de produits à base de matières organiques contenant du soufre et/ou des halogènes et/ou des métaux toxiques et applications de celui-ci.

(67) Ce procédé fournit de façon rapide et économique des pyrolysats exempts de soufre et/ou d'halogènes, par immersion de la matière à traiter dans un bain de sels fondus.

Le bain est constitué essentiellement d'hydroxydes et/ou d'oxydes de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange. Le bain peut contenir en outre des carbonates, sulfates et chlorures alcalins et/ou alcalino-terreux.

Il peut être régénéré dans certains cas par une oxydation in situ.

Le procédé s'applique à la destruction par pyrolyse ou craquage thermique des déchets de matières plastiques ou de caoutchouc, et plus généralement de produits organiques contenant des halogènes et/ou du soufre et/ou des métaux toxiques.

EP 0 070 789 A2

L'invention concerne la destruction des produits à base de matières organiques par pyrolyse ou craquage thermique, et plus particulièrement celle de produits à base organique contenant du soufre et/ou des halogènes, éléments dont il convient d'éviter la diffusion sous forme volatile, aussi bien que la présence dans les résidus. L'élimination des métaux toxiques est également concernée.

La pyrolyse des déchets de matières plastiques ou de produits organiques ou à base organique présente un grand intérêt; elle a fait l'objet de nombreuses études qui sont justifiées par des perspectives attrayantes de valorisation. Par exemple, la pyrolyse de déchets de caoutchouc, d'élastomères ou de toutes matières plastiques permet de récupérer l'énergie à plus de 70%, alors que l'incinération simple ne permet d'en récupérer que 40% environ. En outre, il est possible, par pyrolyse, d'obtenir des produits intermédiaires nobles (noir de carbone, huiles combustibles, gaz, etc.). Cependant, il reste encore à résoudre bien des difficultés, liées en particulier à la présence de soufre et d'halogènes dans ce genre de déchets, ainsi qu'à la présence de métaux dans divers types d'huiles, par exemple huiles lubrifiantes, pétroles bruts.

Dans les procédés de pyrolyse classique, les produits sont soumis à un chauffage en l'absence d'air, dans un four tournant, entre 600 et 800°C. Des améliorations leur ont été apportées, par exemple en introduisant dans le tambour des billes de céramique préchauffées. Mais ils présentent toujours des difficultés au niveau de la séparation des produits de la pyrolyse (noir de carbone, huile).

Dans les procédés de pyrolyse en lits fluidisés, les déchets sont introduits dans un lit fluidisé préchauffé. Le transfert thermique y est excellent, mais la désulfuration n'est pas bonne: la majeure partie du soufre se retrouve dans les produits de pyrolyse.

Certains procédés de pyrolyse en bains de sels fondus ont été étudiés et proposés. Les sels sont généralement des chlorures, du type par exemple LiCl, KCl ou  $\text{ZnCl}_2$  et des mélanges de carbonates alcalins ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) contenant diverses proportions de sulfates, sulfures et sulfites. Cette technique a l'avantage de permettre un excellent transfert de chaleur et de fixer les halogènes et le soufre, que le but de l'opération soit la production d'un combustible gazeux ou liquide proposé (FR 2 109 927, FR 2 274 675, FR 2 452 965) ou la destruction de déchets hautement toxiques mais thermiquement très stables comme les chlorobiphényles (WO 80.100230).

L'invention a pour objet de remédier à certains inconvénients des techniques de pyrolyse ou de craquage thermique reposant sur l'emploi des sels fondus connus, tout en conservant le principal avantage, à savoir un transfert thermique très rapide, auquel s'ajoute une capacité de complexation des atomes généralement responsables de la toxicité et de la corrosivité des déchets ou de leurs produits de dégradation thermique.

Elle a pour objet un procédé de destruction de produits à base de matières organiques contenant du soufre et/ou des halogènes et/ou des métaux toxiques par pyrolyse dans un bain de sels fondus, caractérisé en ce que le bain est essentiellement constitué d'un ou plusieurs composés choisis parmi les hydroxydes et oxydes alcalins et alcalino-terreux. La fixation s'opère en général par complexation.

Par "soufre" et/ou "halogènes", on entend désigner ces éléments quel que soit leur degré d'oxydation, soufre ou halogènes élémentaires (degré d'oxydation 0) aussi bien que soufre et halogènes radicalaires ou ioniques (sulfures, polysulfures minéraux ou organiques, halogénures minéraux ou organiques, hypohalogénures, etc.).

Les halogènes sont classiquement le fluor, le chlore, le brome et l'iode.

5 Par métaux toxiques ou corrosifs, on entend désigner les métaux franchement toxiques ou simplement corrosifs appartenant notamment aux colonnes III, IV, V, VI, VIII de la classification périodique de Mendeleev quel que soit leur degré d'oxydation, c'est-à-dire qu'ils soient  
10 présents sous forme de métaux libres, d'oxydes, de sels métalliques, de sels d'acides organiques (savons de métaux lourds) ou de complexes organométalliques (acétylacétonates, benzoylacétonates, éthylènesalicylamidines, éthylènesalicylaldimines, phtalocyanines, porphyrines, etc.)

15 Les métaux particulièrement concernés, susceptibles de réagir avec des oxydes, des hydroxydes et le cas échéant les carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux pour donner des sels simples ou complexes solubles dans les bains de sel à l'état fondu sont par exemple le vanadium, l'étain, le plomb, le bismuth, l'antimoine.

20 Le bain est donc constitué d'un ou plusieurs composés choisis parmi les hydroxydes et les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux. Citons en particulier NaOH, KOH, LiOH, CaO. Dans le cas des mélanges, il est avantageux d'employer des mélanges eutectiques.

25 Le bain peut contenir aussi des carbonates ou bicarbonates alcalins et alcalino-terreux tels que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , seuls ou en mélange, et avantageusement en mélanges eutectiques avec les hydroxydes et/ou oxydes.

30 Le bain peut contenir, en quantités pouvant même être prépondérantes, d'autres composés encore, dont la seule présence est de favoriser l'homogénéité du bain ou d'abaisser son point de fusion par phénomène eutectique. Il s'agit par exemple d'halogénures et de sulfates.

35 La température du bain nécessaire à la pyrolyse est généralement comprise entre  $170^\circ$  et  $1200^\circ\text{C}$ , la température minimale correspondant à l'eutectique KOH/NaOH.

Selon la nature des produits de pyrolyse dont on désire favoriser la formation (condensats liquides ou gaz), selon la stabilité thermique des produits à détruire et la nature des liaisons chimiques existant  
5 entre les atomes de soufre d'halogènes et de métaux et les atomes de carbone, on peut opérer soit à basse température (350° à 550°C), soit à haute température (supérieure à 800°C et pratiquement jusqu'à 1200°C).

A chaque traitement on s'assure que la quantité  
10 de composé actif est de l'ordre de 1 à 5 litres par kilogramme de charge, avec une quantité suffisante pour solubiliser tout le soufre et/ou les halogènes et/ou les métaux de la charge. Il peut d'ailleurs être ajouté dans le bain de pyrolyse en continu, au fur et à  
15 mesure de sa consommation par réaction avec le soufre et/ou les halogènes.

En pratique, la gazéification est totale lorsqu'on opère à une température supérieure à 900°C et la nature des gaz est pratiquement indépendante de la  
20 nature chimique des produits pyrolysés. Les gaz de pyrolyse sont constitués pour l'essentiel d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'hydrocarbures légers, tels que le méthane, le propane, l'éthylène, etc. Ces gaz sont totalement exempts de dérivés sulfurés et/ou d'halogènes et de dérivés halogénés.  
25

Ces gaz sont combustibles et peuvent être brûlés dans une torchère. De préférence, on les utilise pour chauffer et maintenir en température le bain. On a constaté, que de la sorte, on obtient un excédent d'énergie qui peut atteindre entre 350 et 500 kg d'équivalent pétrole par tonne de matière pyrolysée (cas des pneumatiques).  
30

La réactivité chimique des oxydes et des hydroxydes alcalins et alcalino-terreux purs ou en mélange  
35 avec des carburants permet de fixer le soufre, les

halogènes et certains métaux dès 200°C. Dans une opératoire comprise entre 200 et 550°C, les pyrolysats sont essentiellement constitués d'une huile dépourvue d'halogènes et de soufre, et dont la teneur en métaux a été abaissée de façon significative. La fraction gazeuse est de l'ordre de 10% et augmente progressivement pour atteindre 90% au-delà de 900°C. L'huile est récupérée par distillation à pression atmosphérique ou sous pression réduite, par débordement en raison de sa densité inférieure à celle du bain de sel ou par entraînement au moyen d'un courant gazeux. Cependant, la pyrolyse ou le craquage à basse température n'est pas avantageuse pour des déchets hautement toxiques, ceci afin d'éviter la contamination de l'huile par de petites quantités de produits non détoxifiés.

Selon les régimes de fonctionnement et surtout selon la nature de la matière subissant la pyrolyse, on peut retrouver dans le bain du carbone élémentaire (noir de carbone) qu'on peut séparer et récupérer. En variante, on peut oxyder ce noir de carbone en insufflant dans le bain, par cycle, de l'oxygène. On récupère à nouveau de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

Le noir de carbone peut être aussi bien brûlé par l'oxygène pendant l'opération de régénération du bain, comme indiqué plus bas.

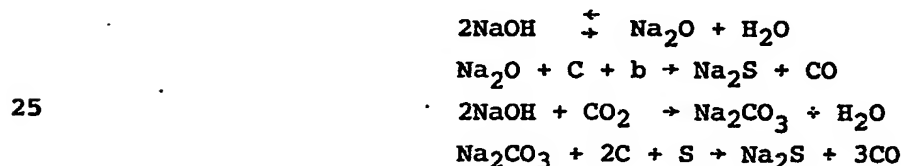
La destruction des matières organiques plongée dans le bain porté à 850°C est quasi-instantané, le bain ayant une excellente conductibilité thermique et les échanges de chaleur étant immédiats. Compte tenu des impératifs techniques de mise en oeuvre, on note que, globalement, la cinétique de décomposition est de 10 à 20 fois plus rapide que dans des fours conventionnels, tout en étant de plus homogène.

Prenons le cas de la destruction de vieux pneumatiques, polymères carbonés contenant du soufre élémentaire

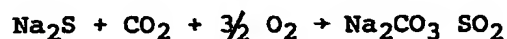
et du noir de carbone (vulcanisation), et que, selon l'invention, il est aisé de détruire sans traitement préalable. Dans ce cas, on s'oriente vers l'utilisation de bains de sels peu onéreux qui soient capables d'une part de  
 5 fixer efficacement le soufre par formation de sulfures solubles et d'autre part soient susceptibles d'être régénérés facilement par élimination du soufre retenu.

Le bain est avantageusement constitué d'un ou plusieurs hydroxydes (NaOH, KOH, LiOH par exemple) avec éventuellement un ou plusieurs carbonates. En variante, on  
 10 utilise un de ces composés en mélange avec des halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux. La proportion de composé actif par rapport aux halogénures est de préférence comprise entre 1 et 60% en poids, par exemple de 10 à  
 15 30%. En pratique, on utilise des halogénures tels que NaCl, NaF, KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> seuls ou en mélanges dans les limites de miscibilité.

Globalement, la réaction de destruction des matières organiques contenant du soufre peut s'écrire, C schématisant à la fois la matière organique et représentant, le  
 20 cas échéant, le noir de carbone présent par exemple dans les pneumatiques



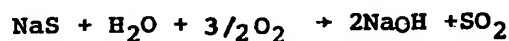
le polymère donnât, à côté, de l'hydrogène H<sub>2</sub> et des hydrocarbures légers CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc. Un excès de C peut rester sous forme de noir de carbone. Il est alors avantageux de régénérer périodiquement le bain par insufflation d'air et de fumée de combustion, ce qui donne lieu  
 30 à la réaction



lequel est fixé sous forme de sulfite.

Si le noir de carbone n'a pas été séparé, c'est l'occasion, comme indiqué plus haut, de le détruire par oxydation.

5 On peut également régénérer le bain de façon à recouvrir le soufre élémentaire qui peut ainsi être recyclé. La régénération est réalisée alors par de la vapeur d'eau et de l'air :



10 Prenons maintenant le cas de matières organiques halogénées. Il s'agit par exemple de vieux plastiques chlorés, PVC et PVdC notamment, ou d'organo-chlorés dangereux à haute dose, DDT, PCB, \* Lindane par exemple. Des lots importants de ces produits doivent être régulièrement  
15 détruits, soit qu'il s'agisse de queues de fabrication, soit qu'il s'agisse de lots ne passant pas les normes.

Le bain se compose d'hydroxydes et/ou d'oxydes alcalins et alcalino-terreux contenant, s'il y a lieu des proportions variables en carbonates et halogénures correspondants. Par exemple, pour avoir un bain homogène de CaO aux  
20 températures de pyrolyse, on ajoute des composés tels que  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ . La fusion de l'eutectique  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  intervient vers  $750^\circ\text{C}$ , celle de  $\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$  vers  $650^\circ\text{C}$ .

En représentant l'halogène par X, la réaction de pyrolyse peut se schématiser, dans le cas de l'oxyde de  
25 calcium, avec les mêmes conventions que précédemment :



Là aussi, l'excès de C peut se retrouver sous forme de noir de carbone, qu'on sépare du bain ou qu'on oxyde  
30 par insufflation d'air, cycliquement.

Remarquons que  $\text{CaX}_2$  est généré à partir de CaO, ce qui va donc dans le sens d'une meilleure dissolution de celui-ci. En pratique, on travaille avec une teneur de



l'ordre de 10% en poids qu'on maintient sensiblement constante par addition de CaO au fur et à mesure de sa consommation et de sa transformation en  $\text{CaX}_2$ .

5 Dans le cas des hydroxydes alcalins ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ), les réactions sont plus complexes et dépendent de la température et de la nature des produits halogènes formés lors de la pyrolyse. Mais pratiquement, au-delà de  $500^\circ\text{C}$ , les seuls produits finaux identifiés sont les halogénures alcalins correspondants, à savoir  $\text{NaX}$ , 10  $\text{KX}$  et  $\text{LiX}$ .

Dans le cas décrit ci-dessus, celui des matières organiques halogènes, on ne régénère pas le bain.

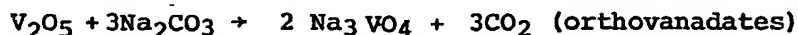
15 Il est un autre cas où la matière organique contient à la fois du soufre et des halogènes, par exemple des lots hétérogènes contenant des mélanges de produits soufrés et halogénés. On travaille alors selon le système hydroxyde ou selon le système oxyde, avec ou sans carbonate.

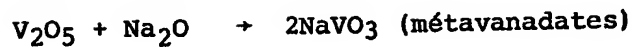
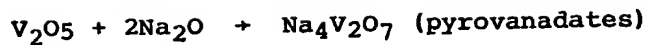
20 En représentant le métal par Me (plus particulièrement vanadium, plomb, étain, antimoine) la pyrolyse ou le craquage conduit à la formation d'une série de sels complexes de formule générale :



25 pour les deux séries les plus courantes. Ces sels sont connus sous les noms de vanadates, plombates, stanates et antimonates respectivement.

30 Par exemple dans le cas du vanadium, la nature exacte du vanadate dépend des conditions de réaction et conduit à trois sels, à savoir orthovanadate, pyrovanadate et métavanadate, ce dernier étant le plus stable dans les conditions d'opération envisagées; on peut écrire schématiquement ces réactions de la façon suivante :





5 Lorsque le vanadium se trouve sous forme de complexe telle qu'une porphyrine vanadiée, stable thermiquement presque vers 400°C et dans laquelle le vanadium se trouve sous forme d'anion vanadyle  $\text{VO}^{2-}$ , il importe de déstabiliser le complexe par chauffage vers 500°C puis de ménager, par une admission d'air contrôlée, l'oxydation du vanadium au niveau V (oxyde vanadique  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) pour permettre la réaction de formation des vanadates.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention.

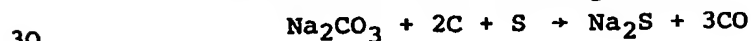
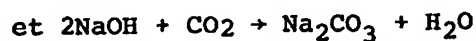
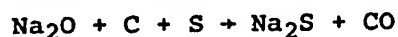
#### Exemple 1

15 Pour le traitement de pneumatique usagés et autres déchets soufrés à base de caoutchouc ou d'élastomères synthétiques, le bain est constitués de  $\text{NaOH}$  /  $\text{KOH}$  /  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

On procède de la façon suivante :

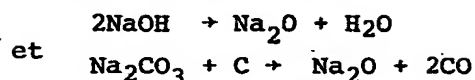
20 1) Fusion du bain de sels fondus. Le mélange est fondu à 400°C. Pour effectuer la pyrolyse, on porte le mélange à 850°C. La quantité de bain est de 3 litres par kilogramme de charge pneumatiques usagés.

25 2) Immersion des pneumatiques usagés dans le bain, ceux-ci ayant été préalablement déchiquetés. La réaction de pyrolyse se produit et, simultanément, la désulfuration des matières organiques pyrolysées a lieu suivant les réactions déjà indiquées :



Il est important de noter qu'à 850°C l'hydroxyde et le carbonate de sodium commencent à se transformer partielle-

ment en oxyde la réaction :



ce qui rend le bain encore plus actif et ce qui favorise la dissolution de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

3) Après retrait, le cas échéant, des résidus métalliques (carcasse des pneumatiques), condensation des produits de pyrolyse formés à l'état volatile et séparation des combustibles gazeux et des combustibles liquides (huiles).

Ces gaz sont rigoureusement exempts de dérivés soufrés,  $\text{H}_2\text{S}$  par exemple, et ne contiennent pas d'eau; ils ont la composition suivante :

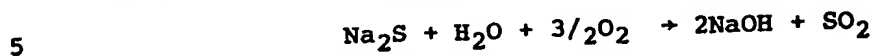
|                        | % en volume | % en poids |
|------------------------|-------------|------------|
| 15 $\text{H}_2$        | 27,1        | 2,40       |
| $\text{CH}_4$          | 23,2        | 16,30      |
| $\text{CO}$            | 14,8        | 18,15      |
| $\text{CO}_2$          | 12,5        | 24,10      |
| $\text{C}_2\text{H}_4$ | 13,0        | 15,95      |
| 20 Hydrocarbures       | 9,4         | 23,10      |
|                        | 100,0 %     | 100,00 %   |

#### 4) Traitement des résidus carbonés.

Le traitement des résidus carbonés est effectué par lavage à l'eau acidulée, de l'eau chlorydrique par exemple; ils sont filtrés et séchés. On obtient ainsi un noir de carbone ayant des propriétés semi-renforçantes, contenant moins de 10% de cendres. Il est même possible, en poussant le lavage à l'eau acidulée et en traitant chimiquement et physiquement cette variété de carbone, de réduire considérablement sa teneur en cendres (jusqu'à > 1 %) et d'améliorer ses propriétés renforçantes. Les sels contenus dans les eaux de lavage ou retenus avec le noir de carbone ( $\text{ZnO}$  par exemple) peuvent éventuellement être recyclés.

## 5) Régénération du bain.

La régénération du bain est opérée très simplement, à intervalles réguliers, par oxydation des sulfures formés, à l'air et à la vapeur.



Le carbone résiduel éventuellement présent en suspension dans le bain, est également oxydé en CO, ce qui permet d'obtenir un bain extrêmement propre.

10 Au total, le nilan se présente ainsi, à partir de 100 kg de pneus usagés :

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| gaz                   | 52 kg   |
| liquides condensables | 6,2 kg  |
| carbone               | 35,8 kg |
| acier (carcasse)      | 15 kg   |
| 15 divers, dont ZnO   | 3 kg    |

Exemple 2

On procède comme décrit à l'exemple 1, mais en utilisant comme bain l'eutectique NaOH/KOH ayant un point de fusion de 170°C.

20 Ceci permet de travailler à plus basse température que dans l'exemple 1, soit à partir de 200°C.

On régénère le bain comme décrit précédemment.

Exemple 3

25 Dans un réacteur de 10 litres de capacité, contenant 12 kg de bain ayant la composition de départ suivante :

|  |   |              |
|--|---|--------------|
| NaOH   | : | 50% en poids |
| KOH  | : | 40% en poids |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ou K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | : | 10% en poids |

30 on introduit des déchets de pneumatiques usagés, obtenus par découpage de pneumatiques entiers, ayant une dimension moyenne de quelques centimètres, à raison de 1 kg de déchets de pneumatiques pour 3 litres de bain, soit au total dans

le présent exemple, 2 kg de déchets.

Pendant toute la durée du traitement la température est maintenue constante à 850°C.

L'intérêt d'incorporer du sulfate de sodium et/ou  
 5 de potassium dans le bain de cet exemple est que ce  
 composé augmente la solubilité des sulfures alcalins formés, en  
 les complexant. Il favorise la formation de sels com-  
 plexes par réaction du sulfate avec un excès de soufre  
 en milieu réducteur. Dans ces conditions, après une im-  
 10 mersion de 10 minutes, la pyrolyse est complètement ache-  
 vée et on récupère :

|    |  |                  |
|----|--|------------------|
|    | résidus solides :  | ~36%, soit 720 g |
|    | huiles :   | ~29%, soit 580 g |
|    | gaz :  | ~26%, soit 520 g |
| 15 | restant (charges minérales,<br>carcasse métalli-<br>que, soufre) | : ~9%            |

Le soufre est quantitativement retenu par le bain  
 et les gaz sont constitués par un mélange riche en hydro-  
 20 gène (>50%), comprenant également de l'oxyde de carbone  
 et des hydrocarbures gazeux (méthane, éthane ~35%).

Après lavage à l'eau acidulée des résidus et élimi-  
 nation des déchets de carcasse métallique, le noir de carbone  
 récupéré a une teneur en cendres inférieure à 5%.

Dans un essai comparatif fait en l'absence de bain  
 de sels, on constate qu'il faut au moins 180 minutes pour  
 obtenir une pyrolyse complète et que la quantité de pro-  
 duits carbonés solides représente 46% du poids initial  
 des déchets.

#### 30 Exemple 4

On procède à la pyrolyse de 400 g de fil électrique  
 (fil de cuivre gainé de PVC, la gaine représentant 35% en  
 poids environ) dans un bain de  $\text{CaCl}_2/\text{CaF}_2$  à 15% en poids

de  $\text{CaF}_2$ , comprenant 10% en poids de  $\text{CaO}$ . La température de travail est comprise entre 820 et 850°C.

Le dégagement gazeux dure 10 secondes et les gaz recueillis ont la composition suivante :

|    |                             |             |
|----|-----------------------------|-------------|
| 5  |                             | % en volume |
|    | $\text{H}_2$                | 38,9        |
|    | $\text{CH}_4$               | 19,3        |
|    | $\text{CO}$                 | 6,1         |
|    | $\text{CO}_2$               | 1,9         |
| 10 | $\text{C}_2\text{H}_4$      | 10,5        |
|    | autres hydrocarbures        | 17,6        |
|    | $\text{C}_2$ à $\text{C}_4$ | 5,7         |
|    | non identifiés              | <hr/> 100 % |

15 Aucune trace d'acide chorydrique, ni de chlore n'est décelable. Par ailleurs, on recueille le fil de cuivre nu, légèrement charbonné.

#### Exemple 5

20 On procède à la pyrolyse de 400 g d'un mélange hétérogène de produits chimiques dont la composition est :

|    |    |             |
|----|----|-------------|
|    | Cl | 21,8 %      |
|    | S  | 19,4 %      |
|    | C  | 44,3 %      |
|    | O  | 9,9 %       |
| 25 | H  | 4,6 %       |
|    |    | <hr/> 100 % |

30 Le bain utilisé est le mélange  $\text{NaOH}/\text{NaCl}$  à 20-30% molaire de  $\text{NaCl}$ . A la température d'opération, soit 700°C, on peut autoriser la formation de  $\text{NaCl}$  jusqu'à la limite de miscibilité du système, soit 68% molaire de  $\text{NaCl}$ . Au-delà de 800°C,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NaCl}$  sont miscibles en toutes proportions.

Les gaz recueillis ont la composition suivante :

- 14 -

|                                 | % en volume |
|---------------------------------|-------------|
| H <sub>2</sub>                  | 31,1        |
| CH <sub>4</sub>                 | 21,9        |
| CO                              | 12,0        |
| 5 CO <sub>2</sub>               | 6,0         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 11,9        |
| autres hydrocarbures            | 14,1        |
| C <sub>2</sub> à C <sub>4</sub> |             |
| non identifiés                  | 3,0         |
|                                 | <hr/>       |
| 10                              | 100 %       |

Aucune trace d'acide chlorhydrique, de chlore et d'hydrogène sulfuré n'est décelable.

#### Exemple 6

15 Pour le traitement de démétallisation des résidus de distillation sous vide de pétrole ou de bruts lourds à haute teneur en métaux (nickel, vanadium) on procède de la façon suivante :

1) Fusion du bain de sels fondus constitué de NaOH/KOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, maintenu à 450°C.

20 2) Introduction du résidu de distillation sous vide d'arabe léger préalablement préchauffé vers 100°C et ayant les caractéristiques suivantes :

|                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| nickel               | : 30 ppm          |
| vanadium             | : 97 ppm          |
| 25 viscosité à 100°C | : 471 centistokes |
| carbone Conradson    | : 18%             |
| asphaltène           | : 3,9%            |

30 l'introduction du résidu pétrolier est réalisé au moyen d'un gaz vecteur inerte tel que l'azote, ce qui permet de maintenir un bon contact entre le produit pétrolier et le bain de sels fondus, et de faciliter la récupération du produit craqué et démétallisé.

On récupère une fraction pétrolière (environ 85% en poids du résidu pétrolier introduit) ayant les caractéristiques suivantes :

|   |                   |                 |
|---|-------------------|-----------------|
| 5 | nickel            | : 2 ppm         |
|   | vanadium          | : 3 ppm         |
|   | viscosité à 100°C | : 8 centistokes |
|   | carbone Conradson | : 4%            |
|   | asphaltène        | : 0,1%          |

10 Le vanadium présente dans le résidu de distillation est dosé sous forme de vanadate dans le mélange de carbonate et d'hydroxydes. Le nickel se répartit entre la couche carbonée cokéfiée qui surnage au-dessus du bain de sel (environ 70% en poids du résidu pétrolier introduit) et le bain de sel proprement dit.



REVENDEICATIONS

1. Procédé de destruction de produits à base de matières organiques contenant du soufre et/ou des halogènes et/ou des métaux toxiques, par pyrolyse dans un bain de sels fondus, caractérisé par le fait que le bain est essentiellement constitué d'un ou plusieurs composés choisis parmi les hydroxydes et oxydes alcalins et alcalino-terreux.  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain est constitué de NaOH, KOH, LiOH et/ou CaO.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain comprend des carbonates ou bicarbonates alcalins et/ou alcalino-terreux.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 3 caractérisé par le fait que le bain comprend des halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux et/ou des sulfates alcalins.  
15
5. Procédé selon la revendication 2, 3 ou 4, caractérisé par le fait que le bain est un mélange eutectique.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain est constitué de mélanges choisis dans le groupe :  
20  
NaOH/KOH  
NaOH/KOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
CaO/CaCl<sub>2</sub>  
CaO/CaCl<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>  
25 NaOH/NaCl et NaOH/NaF  
KOH/KCl et KOH/KF

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le bain contient du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou du  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à raison de 2 à 10% en poids.
- 5 8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le bain est le mélange eutectique KOH/NaOH ayant un point de fusion de 170°C.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain est, à l'état fondu, à une température comprise entre 170°C et 1200°C.
- 10 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la composition du bain est maintenue sensiblement constante.
11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on récupère du noir de carbone.
- 15 12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on régénère le bain par oxydation des sulfures qui y sont dissous.
13. Application du procédé selon la revendication 1, à la destruction des pneumatiques usagés.
- 20 14. Application du procédé selon la revendication 1, à la destruction des plastiques halogénés.
15. Application du procédé selon la revendication 1, à la destruction des produits chimiques soufrés et/ou halogénés.
- 25 16. Application du procédé selon la revendication 1, à la démétallisation par craquage thermique des matières organiques riches en métaux.
17. Application selon la revendication 16 à la démétallisation des pétroles et bruts lourds riches en métaux toxiques ou corrosifs.
- 30